УДК 543.253

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПЕРРЕНАТ-ИОНОВ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Л.Г. Гольц, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет
E-mail: GolzLarisa@yandex.ru

Изучены условия сорбционного концентрирования ReO_4^- на поверхности активированного угля, описана изотерма сорбции. Предложена методика определения рения в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии.

Больших месторождений рения в России практически нет. Концентрация рения в природных и промышленных объектах изменяется в широком диапазоне от 10^{-7} до десятков %. Аналитическая химия рения представлена небольшим количеством методов и методик. Основными недостатками известных методов определения рения являются их недостаточная чувствительность, неудовлетворительная воспроизводимость результатов, влияние сопутствующих элементов пробы: Ag, W, Mo, Ni, Pt, Fe и др., мешающих определению рения.

Из-за высокой летучести соединений рения и малого его содержания в природных материалах необходимо уделять особое внимание операциям, связанным с разложением проб, выпариванием растворов и его выделением.

Целью данной работы было изучить оптимальные условия сорбционного концентрирования ReO_4^- из сложных по составу растворов на поверхности активированного угля (АУ) и разработать методику определения рения методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в минеральном сырье и природных объектах.

Экспериментальная часть

В работе использовали компьютеризированный вольтамперометрический анализатор ТА-2 (ООО «ИТМ», г. Томск) [1]. Все измерения проводили при температуре 300 К с применением двухэлектродной ячейки, в которой рабочий электрод представляет собой импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод, подготовленный по методике [2]. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. ИВ определение перренат-ионов проводилось на фоне 0,05 М HNO_3, потенциал электронакопления –0,8 В, анодного пика +0,2 В [3].

Основные растворы, используемые для оценки содержания рения в пробе, готовили путем разбавления стандартных образцов ReO_4^- в 3М HNO_3. Модельные смеси, содержащие различные количества ионов ReO_4^-, готовили методом разбавления 3М HNO_3 в день проведения анализа. Сорбцию ионов ReO_4^- проводили на активированном угле марки БАУ. Ультрафиолетовое облучение растворов проводилось в фотоминерализаторе ФМ-20-2 U-образной дуговой лампой низкого давления ДРБ-20V-1 из кварцевого стекла с λ=245 нм и мощностью 18 Вт (ООО «ИТМ», г. Томск) [1].

Результаты и их обсуждение

Определению рения методом ИВ в рудах мешают многие электроположительные компоненты пробы (Mo, W, Cu, Ag, Au). Необходимо было выбрать способ выделения перренат-ионов из матрицы пробы. С этой целью нами использован способ сорбционного концентрирования ReO_4^- на поверхность активированного угля [4], с последующим элюированием осадка горячим раствором соды (Na_2CO_3) и определением рения методом инверсионной вольтамперометрии.

Широкое применение активированных углей в качестве сорбентов обусловлено тем, что они обладают целым комплексом ценных свойств: высокоразвитой полидисперсной [5] пористой структурой, сложной, но сравнительно легко регулируемой химией поверхности и, наконец, особыми электрофизическими свойствами [6]. В последние годы началось всестороннее изучение причин селективной сорбции перренат-ионов на поверхности АУ с целью выделения рения из растворов и отделения от мешающих примесей. В ряде работ [7] было показано, что многие углеродные материалы – синтетические и технические активные угли, природные угли и продукты их переработки, углеродные ткани, проявляют высокую селективность при извлечении этих металлов из водных растворов различной сложности, включая технологические.

Можно отметить, что для углеродсодержащих материалов близкого происхождения (строения матрицы), например группы антрацитов, древесных, марки БАУ, волокнистых, марки УТ, имеется заметное соответствие между емкостью по рению и общим объемом сорбционного пространства, определяемым степенью активирования. Однако зависимость эта неоднозначна, так как степень активирования изменяет не только характеристики пористой структуры, но и упорядоченность молекулярного строения угля, его электронообменные и другие свойства [8]. Анализ литературных данных [2] показывает, что для сорбции этого металла пригодны только сорбенты, участвующие в комплексообразовании. Характерным отличием углеродсодержащих материалов в их ряду является то, что сорбция рения происходит не только за счет комплексообразования с поверхностными функциональными группами, содержащими кислород, азот, серу, но и непосредственно за счет взаимодействия

с углеродной матрицей, причем высокоуглеродистые углеродсодержащие материалы без функциональных групп обладают даже более высокой емкостью и селективностью [2].

АУ в кислых средах работает как анионообменник [9], поэтому допустимо предположить, что механизм сорбции может быть описан схемой:

$$[C^{2+}...OH^{-}]+ReO_4^{-}\rightarrow[C^{2+}...ReO_4]+OH^{-}.$$

С другой стороны АУ характеризуются не только выраженной способностью к ионному обмену, но обладают и значительными восстановительными свойствами. Реакция электрохимического восстановления перренат-ионов термодинамически возможна, если ее равновесный потенциал положительнее потенциала поверхности АУ (рис. 1).

$$\Delta E = E_{[MeO_4]^-/MeO} - E_{АУ} > 0.$$

С момента внесения в раствор АУ рабочий потенциал его поверхности ($E_р$) начинает возрастать от исходной величины ($E_{исх}$) до некоторого практически постоянного значения, которое принято называть стационарным потенциалом ($E_{ст}$). Для данного типа АУ величины как исходного, так и стационарного потенциалов существенно зависят от кислотности среды. При повышении pH эти потенциалы сдвигаются в сторону отрицательных значений (рис. 1). Независимо от присутствия в растворе иона сорбирующегося металла, величины стационарного потенциала АУ соответствуют значениям стационарного потенциала кислородного электрода. В процессах изменения потенциалов от $E_{исх}$ до $E_{ст}$ рабочий потенциал АУ проходит широкий диапазон значений (от –100 до +700 мВ) и при этом – в течение достаточно продолжительного времени – сохраняет низкие положительные значения [10].

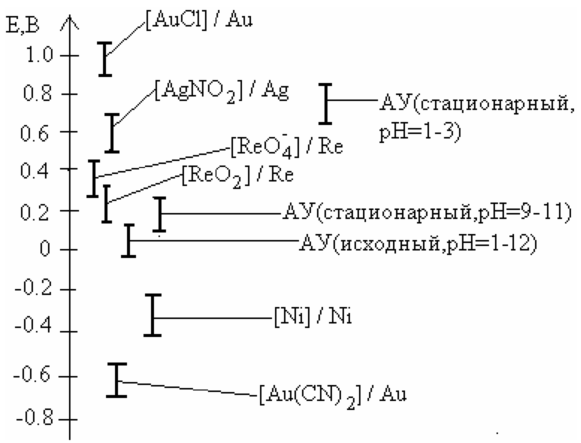


Рис. 1. *Схема стандартных потенциалов анионов металлов в сравнении со стандартным потенциалом АУ*

На рис. 1 (справа) показаны стандартные потенциалы восстановления анионов ряда металлов и перренат-ионов. Согласно описанному критерию ΔE, ионы металлов, занимающих на шкале потенциалов положение выше уровня $E_{ст}$, могут восстанавливаться на АУ как в период формирования потенциала, так и после того, как потенциал поверхности АУ достиг значения $E_{ст}$. Восстановление этих ионов (как катионов, так и анионов) должно происходить не только на АУ (с положительным зарядом поверхности), но и на окисленных (с отрицательным зарядом поверхности), поскольку стационарный потенциал АУ обоих указанных типов расположен отрицательнее потенциалов восстановления сорбирующихся ионов.

Для интенсификации процесса сорбции было предложено облучать растворы, содержащие ReO_4^-, ультрафиолетом (УФ). Экспериментально установлено, что за 10 мин УФ облучения ReO_4^- сорбируется из растворов практически полностью, в то время как без УФ облучения этот процесс длится до 60 мин.

А.А. Немодрук и Е.В. Безрогова [11] подробно изучили фотохимическое восстановление ионов рения (VII). Они показали, что в процессе УФ облучения растворов солей рения (VII) образуются рений (VI) и рений (IV). Содержание рения (IV) в растворе с увеличением продолжительности облучения растет

$$ReO_4^- \xrightarrow{УФ} ReO_3 \xrightarrow{УФ} ReO_2$$

Нами высказано предположение, что рений (VI) сорбируется на активированном угле значительно быстрее, чем перренат-ион, что и обуславливает кинетический эффект сорбции при облучении растворов УФ.

Адсорбционные процессы можно описать математически различными изотермами. Установление типа адсорбционной изотермы позволяет понять и описать механизм сорбции и определить сорбционную емкость сорбента.

Сорбционное концентрирование перренат-ионов АУ проводилось в статических условиях из растворов с pH=2...3, облученных УФ. Время сорбции 10 мин. Равновесные концентрации элементов в растворе после сорбции определяли методом ИВ.

Количество сорбированного вещества $Г_{эксп}$ рассчитывалось как отношение разности концентраций перренат-ионов в растворе до и после сорбции, отнесенной к единице массы сорбента:

$$Г_{эксп} = \frac{C_{нач} - C_{равн}}{m} \cdot V,$$

где $Г_{эксп}$ – количество сорбированных на поверхности АУ перренат-ионов, моль/г; $C_{нач}$ – исходная концентрация вещества в растворе, моль/дм^3; $C_{равн}$ – равновесная концентрация вещества в растворе после сорбции, моль/дм^3; m – масса угля, 0,3 г; V – объем раствора, дм^3.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1.

На основании этих данных построена изотерма сорбции (рис. 2).

Характер изотермы сорбции, приведенной на рис. 2, не позволяет однозначно указать тип адсорбционной изотермы.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения величин, необходимых для построения изотермы сорбции рения АУ

$C_{исх}\cdot10^4$, моль/дм^3	$C_{равн}\cdot10^4$, моль/дм^3	$Г_{эксп}\cdot10^4$, моль/г	$C/Г$, г/дм^3
0,39	0,0007	0,1297	0,005
0,78	0,0015	0,2594	0,058
1,17	0,047	0,3741	0,127
1,56	0,160	0,4666	0,342
1,95	0,222	0,5990	0,386
2,34	0,519	0,6750	0,855
2,73	0,697	0,7370	0,945
3,12	0,864	0,7520	1,148
3,51	1,121	0,7963	1,407
3,90	1,342	0,8369	1,574
4,29	1,712	0,8577	1,992
4,68	1,939	0,8579	2,122
5,07	2,212	0,8578	2,322
5,46	2,542	0,8577	2,613
5,85	2,712	0,8579	2,593

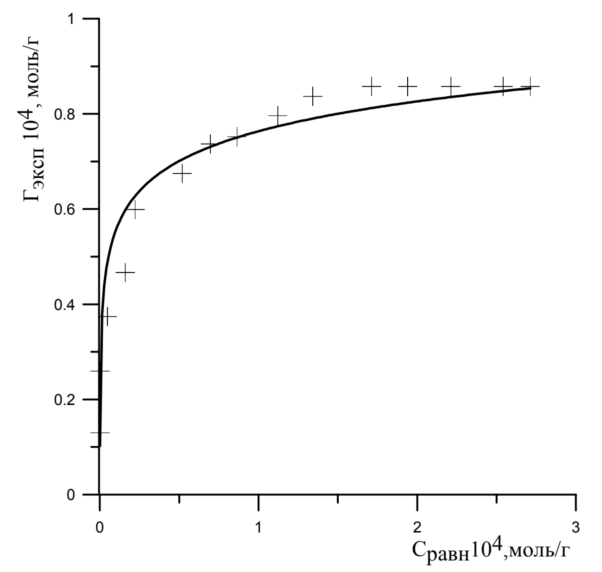


Рис. 2. Изотерма сорбции перренат-иона активированным углем из растворов, облученных ультрафиолетом

Для построения изотермы сорбции рения используем уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_{равн}}{A} = \frac{1}{k\,A_\infty} + \frac{C_{равн}}{A_\infty},$$

где A – количество адсорбированного вещества; A_∞ – емкость монослоя или максимальное количество вещества, которое может быть адсорбировано в виде монослоя на поверхности твердого тела; k – константа.

Изотерма сорбции рения, рассчитанная по уравнению Лэнгмюра в линейных координатах, представлена на рис. 3.

Из графика видно, что a=1/A_∞=13,333, следовательно A_∞=0,075 ммоль/г или A_∞=14,175 мг Re/г активированного угля. A_∞ – величина, которая соответствует состоянию насыщения, когда вся поверхность адсорбента покрывается мономолекулярным слоем адсорбата, следовательно это и есть сорбционная емкость нашего сорбента (в данном случае активированного угля). Отсюда можно также определить значение $b = \mathrm{tg}\alpha = \frac{1}{k\,A_\infty} = 0,01546,$

следовательно $k = \frac{1}{A_\infty \mathrm{tg}\alpha} = 862.$

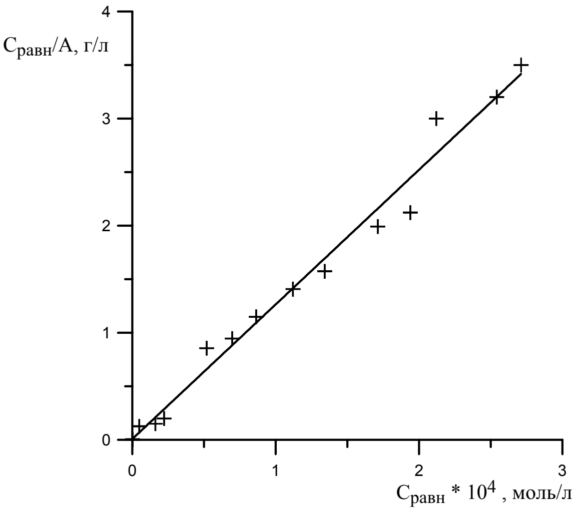


Рис. 3. Изотерма Ленгмюра в линейных координатах для сорбции рения

Полученные экспериментальные данные показали, что для описания сорбции рения на активированном угле можно применить изотерму мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, т. к. график в линейных координатах имеет вид прямой линии. Таким образом, сорбционная емкость БАУ соответствует 14,175 мг Re/г АУ.

Наличие избирательной сорбции может быть использовано для отделения перренат-ионов от мешающих ИВ-определению элементов, присутствующих в минеральном сырье. Предложена следующая схема пробоподготовки: вскрытие пробы, сорбция перренат-ионов на АУ, элюирование металла 1 % раствором Na_2CO_3, определение концентрации перренат-ионов в элюенте методом ИВ.

Оценка правильности методики определения рения в минеральных рудах проводилась методом «введено-найдено». Для этого в руду (доломит) вводилась добавка рения в определенных количествах (1 г/т). Проба высушивалась, и в ней определялся ReO_4^- методом ИВ (табл. 2).

Из табл. 2 видно, при сорбции перренат-ионов с УФ облучением относительная погрешность содержания рения в доломите составила от 1 до 10 %, тогда как без облучения погрешность была значительно больше и достигала 22 %.

В табл. 3 представлены результаты определения рения методом ИВ и методом рентгенофлуоресцентного анализа[1] в сульфидных мышьяковисто-золото-платиновых рудах различного состава из Казахстана, Дальнего Востока, Хакасии и Тывы.

Таблица 2. *Результаты определения рения в доломите после введения добавки рения*

Найдено, г/т	Относительная погрешность, %
0,98	1,5
0,90	9,3
0,95	5,8
0,97	2,5
0,91	8,9
0,81	11,2
0,82	17,9
0,87	12,4
0,79	20,8
0,78	21,5

**Примечание: первые 5 опытов – УФ облучение; остальные – без УФ облучения*

Выводы

Изучен процесс сорбции перренат-ионов активированным углем. Показано, что процесс сорбции описывается изотермой Лэнгмюра, характерной для однородных поверхностей. Проведенные исследования позволили рекомендовать следующие оптимальные условия сорбции перренат-ионов активированным углем из азотнокислых сред: объем раствора 10 мл; масса сорбента 0,3 г; pH=2...3; время сорбции при перемешивании составляет 10 мин. Ошибка определений не превышает 10 %.

Предложена методика инверсионного вольтамперометрического определения рения с предварительным сорбционным отделением перренат-ионов активированным углем, элюированием перренат-ионов 1 % водным раствором Na_2CO_3 и определением рения методом инверсионной вольтамперометрии. Правильность методики проверялась сравнением с данными определений рентгенофлуоресцентного анализа.

Таблица 3. *Результаты ИВ- и рентгенофлуоресцентного анализа определения рения в рудах различного состава*

Месторождение	Материал руды	$C \cdot 10^5$, % ИВ	$C \cdot 10^5$, % РФА
Нежданинское	Пирит	7,12±0,05	7,12±0,06
Боко-Васильевское	Сульфоарсениды	9,61±0,06	10,20±0,02
Акжал	Сульфидизированный алевролит	4,21±0,03	4,18±0,03
Баладжал	Черные сланцы	0,84±0,04	0,83±0,04
Джумба	Пирит	0,96±0,03	0,95±0,04
Бакырчик	Сульфидизированный алевролит	1,78±0,03	2,04±0,02
Большевик	Пирит и сульфоарсениды	3,17±0,05	3,16±0,02
Сухой лог	Кремнисто-углеродистые алевролиты	0,37±0,04	0,56±0,05
Нежданинское	Пирит	0,82±0,04	1,07±0,04
Олимпиадинское	Черные сланцы	0,54±0,02	0,63±0,03

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплекс вольтамперометрический ТА-2. Рег. № 17933-98. Сертификат об утверждении средств измерений RU.C.31.007.A № 574.
2. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в элекроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 298 с.
3. Пат. 2241983 РФ. МПК^7 G01N 27/48. Способ определения рения и рения в присутствии молибдена методом инверсионной вольтамперометрии // Н.А. Колпакова, Л.Г. Гольц, О.В. Августинович. Заявлено 11.11.2003; Опубл. 23.07.2004. БИМП № 34 (V ч.) 10.12.2004.
4. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 151 с.
5. Дубинин М.М. Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей. // Успехи химии. – 1955. – Т. 24. – № 4. – 114–215 с.
6. Николаев К.М., Поляков Е.С. Характеристика микропористой структуры адсорбентов в случае активированного характера адсорбции // Адсорбция и пористость: Труды IV Всес. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. – М.: Наука, 1976. – С. 236–240.
7. Иванова Л.С., Грабчак С.Л., Взаимосвязь сорбционных процессов, обусловленных электронным взаимодействием в системе адсорбент-адсорбат, с электрофизическими свойствами угля // Украинский химический журнал. – 1989. – Т. 12. – № 8. – С. 883–885.
8. Дубинин М.М., Серпинский В.В. Адсорбция в микропорах // Материалы конф. 20 сент. 1979. Тез. докладов. – 1983. – Т. 3. – С. 125–130.
9. Демкин А.М., Синякова С.И. Определение рения // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1968. – Т. 24. – № 5. – С. 1620–1624.
10. Стражеско Д.Н. Электрофизические свойства активных углей и механизм процессов, происходящих на их поверхности // Адсорбция и адсорбенты. – 1976. – № 4. – С. 3–14.
11. Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. – М.: Химия, 1992. – 169 с.

[1]Авторы благодарят И.А. Жидкову за помощь в проведении анализов на содержание рения в рудах методом рентгенофлюоресцентного анализа.